

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNICAMP
REPOSITÓRIO DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INTELLECTUAL DA UNICAMP

Versão do arquivo anexado / Version of attached file:

Versão do Editor / Published Version

Mais informações no site da editora / Further information on publisher's website:

http://rvq.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=909

DOI: 10.21577/1984-6835.20180031

Direitos autorais / Publisher's copyright statement:

©2018 by Sociedade Brasileira de Química. All rights reserved.

DIRETORIA DE TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO

Cidade Universitária Zeferino Vaz Barão Geraldo

CEP 13083-970 – Campinas SP

Fone: (19) 3521-6493

<http://www.repositorio.unicamp.br>

Artigo

Análise de Resíduos Lignocelulósicos por Espectroscopia NIR Associada a Pré-tratamentos Multivariados Dentro do Contexto de Química Verde**Rambo, M. K. D.;* Ferreira, M. M. C.***Rev. Virtual Quim.*, 2018, 10 (2), 421-431. Data de publicação na Web: 23 de abril de 2018<http://rvq.sbq.org.br>**Analysis of Lignocellulosic Residues by NIR Spectroscopy Associated to Multivariate Pre-treatments in the Context of Green Chemistry**

Abstract: The disposal of waste materials has been a major concern, both environmental and economic. In the context of chemical green comes the resolution of adding value to these raw materials residual, but doing so cleanly, with little or no reagent. Near infrared (NIR) spectroscopy is able to provide physico-chemical information without the need for wet-path methods, reducing time, toxic reagents and cost. However, such spectra present wide and overlapping bands, difficult to interpret. In this sense, the mathematical pre-treatments (chemometrics) were used in this process of identification and spectral identification, as well as the interpretation of the data. Thus, with a combination of NIR spectroscopy and a multivariate analysis, we obtained pre-treated spectra with good resolution and low noise, facilitating an identification of bands characteristic of these biomasses. In particular the pre-treatments using derivatives and orthogonal signal correction (OSC) provide better results.

Keywords: Lignocellulosic biomass; chemometrics; spectroscopy.

Resumo

O descarte de materiais residuais no ambiente tem sido motivo de grande preocupação, tanto ambiental quanto econômica. Dentro do contexto de química verde surge a necessidade de agregar valor a essas matérias-primas residuais, mas fazendo isso de forma limpa, com pouco ou nenhum reagente. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é capaz de fornecer informações sobre a composição físico-química, sem a necessidade de métodos de via úmida, reduzindo tempo, reagentes tóxicos e custo. No entanto, tais espectros apresentam bandas largas e sobrepostas, difíceis de serem interpretadas. Nesse sentido, os pré-tratamentos matemáticos (quimiometria) utilizados neste trabalho facilitam o processo de identificação e resolução espectral, e assim a interpretação dos dados. Desta forma, com a combinação da espectroscopia NIR e a análise multivariada, obteve-se espectros pré-tratados com boa resolução e baixo ruído, facilitando a identificação de bandas características dessas biomassas. Em especial os pré-tratamentos que utilizaram derivadas e correção ortogonal do sinal (OSC) forneceram os melhores resultados.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica; quimiometria; espectroscopia.

* Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, CEP 77001-090, Palmas-TO, Brasil.

✉ magalerambo@uft.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180031](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180031)

Análise de Resíduos Lignocelulósicos por Espectroscopia NIR Associada a Pré-tratamentos Multivariados Dentro do Contexto de Química Verde

Magale K. D. Rambo,^{a,*} Márcia M. C. Ferreira^b

^a Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, CEP 77001-090, Palmas -TO, Brasil.

^b Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

* magalerambo@uft.edu.br

Recebido em 14 de dezembro de 2017. Aceito para publicação em 17 de abril de 2018

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição, coleta e preparo das amostras

2.2. Obtenção dos espectros de infravermelho das amostras

2.3. Pré -tratamento dos dados espectrais médios das amostras

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

O uso de biomassas residuais tem se tornado essencial devido à sua grande quantidade disponível cotidianamente e pelo valor agregado destes materiais, capazes de gerar uma série de insumos químicos.¹⁻²

Na indústria alimentícia, muitas vezes uma grande quantidade de resíduos é sinônimo de desperdício. Para reduzir esse índice, pesquisas na área da química verde vêm se intensificando cada vez mais, utilizando métodos de transformação de matéria orgânica em energia, ou sua reutilização em outras áreas da indústria.³

Na indústria do café, por exemplo, para 1

kg de frutos de café produzidos, aproximadamente 0,18 kg de cascas são geradas.⁴ Outro exemplo, na indústria da banana,⁵ para cada 1 tonelada de banana colhida, aproximadamente 4 toneladas são geradas e correspondem aos resíduos lignocelulósicos (engajo e caule).

As cascas e fibras do coco verde são outros exemplos de resíduos desperdiçados. A produção brasileira de coco chegou a 1 bilhão de frutos em 2017, sendo que desse total apenas 15% são aproveitados,⁶⁻⁷ (somente a água e a polpa do coco), e a maior parte destes materiais ainda são abandonados na natureza, considerados um desperdício de recursos naturais e causadores de poluição ambiental.⁸

Diante dessas questões, surge a necessidade da utilização desses materiais. O uso adequado depende da composição química de tais matérias-primas, a qual pode ser determinada por métodos de via úmida (análise imediata, cromatografia, ultravioleta), que na maioria das vezes são caros e demorados.

Surge como alternativa, a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), pois é uma técnica rápida, de simples aplicação e não destrutiva, muitas vezes apropriada para substituir alguns dos métodos tradicionais de caracterização.⁹ O NIR é utilizado como uma ferramenta que permite identificar grupos funcionais nas moléculas, permitindo assim obter informações a respeito da composição das biomassas. No entanto, as aplicações da espectroscopia NIR são quase totalmente dependentes de métodos matemáticos multivariados, pois os espectros obtidos na região NIR produzem bandas alargadas, superpostas e de fraca absorção, dificultando sua interpretação.

Dessa forma, para se retirar as informações dos espectros, pré-tratamentos quimiométricos são utilizados. Os principais objetivos da aplicação das técnicas de pré-processamento são eliminar informações não relevantes e tornar a matriz de dados melhor condicionada para a análise, possibilitando a subsequente análise exploratória do conjunto de dados com eficiência.¹⁰ Deve-se tomar cuidado, pois um pré-processamento inadequado pode remover informação útil e, por isso, um reexame deve sempre ser realizado após o pré-processamento. E melhor do que isso, ao invés de se fazer por "tentativa e erro", é conhecer o que cada pré-processamento faz com os dados e quais as variações são relevantes e quais devem ser removidas. O método adequado irá depender do tipo de variação presente nos dados espectrais.¹¹

As derivadas, por exemplo, são úteis em casos onde a linha de base é difícil de ser identificada, uma vez que são capazes de remover efeitos sobre a linha de base. Ao aplicarmos as operações de derivação aos

espectros brutos, as informações contidas ao longo dos diferentes comprimentos de onda são geralmente acentuadas e se tem uma aparente melhora na "resolução" espectral. Isso pode contribuir para resolver problemas com bandas sobrepostas, enfatizando pequenas variações espectrais não evidentes nos dados brutos.¹² Porém, os ruídos tornam-se acentuados em relação aos sinais espectrais, piorando a relação sinal/ruído, portanto, deve-se ter cuidado com a qualidade dos espectros com os quais se deseja aplicar derivadas.¹³ Como a derivação provoca a piora da relação sinal/ruído, uma alternativa é utilizar métodos de alisamento como o tratamento Savitz Golay (SG).^{12,14} No filtro de alisamento (suavização) de SG um segmento do espectro (janela) é escolhido e um polinômio é ajustado a esses pontos usando quadrados mínimos. O valor experimental central do segmento é substituído pelo valor ajustado pelo polinômio e esse processo é repetido ponto a ponto com o deslocamento do segmento.¹⁵

Já a padronização normal de sinal (SNV) é uma transformação geralmente aplicada a dados espectroscópicos, para remover os efeitos de dispersão, centrando e escalando cada espectro individual. Considera-se que esse tratamento, pode muitas vezes, ser mais adequado quando o conjunto de amostras compreende espectros diversos, ou quando o tamanho do conjunto é pequeno, visto que ele independe do conjunto de dados, sendo feito individualmente para cada espectro.¹⁶

Outra opção seria o pré – tratamento Detrend, que é uma técnica de correção da linha de base que utiliza polinômios e pode ser usada para remover tendências lineares e de maior ordem nos espectros.¹⁷ Ela faz isso através do ajuste, por quadrados mínimos, de uma função polinomial para cada espectro, função essa (linha de base) que será subtraída de cada espectro.

O pré-processamento que utiliza a correção ortogonal do sinal (OSC)¹⁸ assegura que a informação removida (filtrada) não esteja relacionada à variável de interesse (**y**). Essa técnica remove do espectro (matriz **X**) apenas a parte que definitivamente não é

relacionada ao vetor y . No caso do OSC isso é feito com a garantia de que a parte removida é matematicamente ortogonal¹⁹ a y .

Desta forma o objetivo do artigo consiste em apresentar os diferentes pré-tratamentos e seus efeitos em espectros NIR em resíduos de biomassas a fim de avaliar o aproveitamento de tais matérias-primas dentro do contexto de biorrefinarias, sem a necessidade de métodos laboratoriais via úmida.

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição, coleta e preparo das amostras

As biomassas utilizadas neste estudo foram: cascas de café, resíduos de banana (caule e engaço) e resíduos de coco (cascas e fibras). As cascas de café foram fornecidas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). Os resíduos de banana foram cedidos pela Embrapa Mandioca e Frutas. Os resíduos de coco foram coletados em lixões na cidade de Campinas (SP), e em cidades vizinhas, como Piracicaba, Mogi Mirim e Sorocaba.

Todas as amostras coletadas foram secas em estufa (mod. 315 Se, Fanem) a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 12 horas. Em seguida, as amostras foram trituradas em um moinho tipo faca (mod. MA 920, Marconi) e classificadas em agitador de peneiras automático (mod. VP-01, Bertel), para análises granulométricas e para redução do tamanho das partículas a serem investigadas. As frações secas e moídas com partículas de diâmetro entre $180\ \mu\text{m}$ e $850\ \mu\text{m}$ foram as amostras usadas nesta investigação.

2.2. Obtenção dos espectros de infravermelho das amostras

O espectrômetro FOSS (XDS FOSS, Hillerød) de feixe único, no modo de reflectância difusa foi utilizado para obtenção dos espectros na região do visível até o infravermelho próximo (Vis-NIR), na faixa de 400 a 2500 nm. Os dados de reflectância (R) foram transformados para absorbância (A), usando a expressão $A = \log_{10} (1/R)$. Cada espectro foi obtido pela média de 32 varreduras, com incremento de 0,5 nm. De cada amostra foram realizados dois ensaios e uso destes espectros. O espectro médio foi utilizado para a etapa seguinte do pré-tratamento multivariado.

2.3. Pré - tratamento dos dados espectrais médios das amostras

2.3.1 Padronização normal de sinal (SNV)

A transformação por SNV é mostrada na equação 1:¹²

$$x_{ij}^{\text{SNV}} = (x_{ij} - m_i) / s_i \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: m_i é a média das j variáveis para a amostra i (média do espectro i); s_i é o seu desvio padrão.¹⁶

2.3.2 Derivadas

Problemas de linha de base podem ser corrigidos tomando-se as derivadas do espectro. O algoritmo mais utilizado é o de Savitsky-Golay (SG). O espectro inteiro pode estar deslocado de uma quantidade constante (offset na linha de base), que pode ser corrigido tomando-se a primeira derivada.²⁰

$$\text{Primeira derivada} = 2\delta \text{ dA/d}\lambda (\lambda_j) = \Delta A(\lambda_j) \quad \text{Eq. 2}$$

Espectro que apresenta um problema de inclinação na linha de base (bias), “subindo um morro” à medida que decresce o número

de onda, pode ser corrigido tomando a segunda derivada.²⁰

$$\text{Segunda derivada} = (2\delta)^2 d^2A/d\lambda^2 (\lambda_j) = \Delta^2 A(\lambda_j) \quad \text{Eq. 3}$$

2.3.3 Savitzky Golay (SG)

Variou-se o tamanho das janelas, usando de 3 até 15 pontos, sendo que o valor máximo empregado (15 pontos) não ultrapassou o valor do dobro da largura a meia altura da banda mais estreita do espectro, como sugerido por Enke e Niernan,²¹ o que resulta no maior ganho na relação sinal/ruído. O polinômio ideal depende da natureza dos dados. Neste trabalho o polinômio usado foi sempre de ordem 2.

2.3.4 Detrend (DT)

Essa é uma técnica que pode ser usada para remover tendências não-lineares nos espectros, tais como deslocamento, inclinação e/ou curvatura da linha de base. Ela faz isso tentando obter uma função de linha de base que seja um ajuste de mínimos quadrados de um polinômio para o espectro de uma amostra. Portanto, ela funciona de maneira semelhante ao SG, exceto que o polinômio é derivado de todo o espectro e não apenas uma pequena janela cobrindo um número limitado de pontos de dados.¹⁷ Assim, SNV-DT envolveu a utilização de uma segunda ordem na análise de regressão polinomial (equação 4) em que o valor espectral foi a variável y , e a variável x foi dada pelos comprimentos de onda correspondentes. E os coeficientes de regressão estão representados por a e b .

$$y_{\text{SNV}} = a_{\text{SNV}} + b_{\text{SNV}}x \quad \text{Eq. 4}$$

2.3.5 Correção ortogonal do sinal (OSC)

No presente trabalho utilizou-se o algoritmo de Fearn (2000),¹⁸ que consiste em calcular, a partir da matriz de espectros X e do vetor y , a matriz M_{\perp} , que é ortogonal à y , de acordo à equação 5:

$$M_{\perp} = I - X^T y (y^T X X^T y)^{-1} y^T X \quad \text{Eq. 5}$$

Onde: M_{\perp} é a matriz ortogonal a y ; I é a matriz identidade.

A seguir os pesos e escores das componentes ortogonais a y (P_{\perp} e T_{\perp}) são obtidos pelo cálculo das componentes principais de $M_{\perp} X^T X$ e a matriz OSC é obtida por $X_{\text{OSC}} = X - T P^T$.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1, são apresentados os espectros das biomassas residuais condicionadas (secas e moídas) de café, banana e coco. As bandas principais estão localizadas na região de 460 nm e 670 nm,²² sendo que esta última apresenta-se como um “ombro” nas amostras de café e banana e de forma mais evidente para as biomassas de coco. Essas bandas estão associadas à clorofila, claramente mais pronunciadas nas biomassas de coco, ricas nesse pigmento fotossintético, quando comparado ao café e à banana.

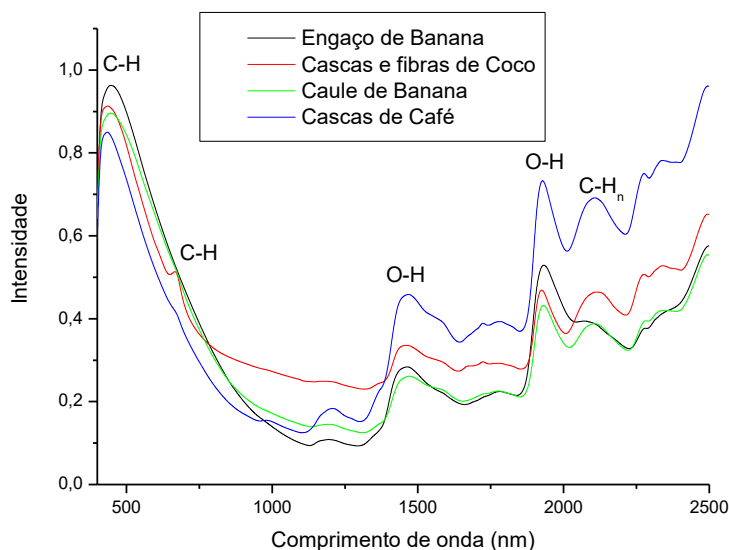


Figura 1. Espectros brutos da região Vis-NIR das biomassas residuais condicionadas de banana, café e coco

Na região do NIR (750 nm a 2500 nm), os espectros são dominados pelos sinais de água, com uma banda de combinação intensa em 1940 nm e uma banda de estiramento O-H do primeiro sobretom em 1450 nm. Uma banda de combinação O-H pode ser encontrada como uma banda larga em torno de 2100 nm, mas essa região provavelmente apresenta também sobreposição com as bandas vibracionais de alquil ($C-H_n$), evidenciando a dificuldade da análise direta de espectros NIR sem o auxílio de ferramentas multivariadas.²³

Uma banda não muito nítida aparece também na região de 2270 nm em todos os espectros,²³ justificando assim a necessidade de uma melhor resolução para a correta identificação desse grupo em todas as amostras.

Pela análise desses espectros (Figura 1) é possível observar que modos característicos de vibração de cada grupo provocam o aparecimento de bandas no espectro de infravermelho em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamentos). Sendo assim, um espectro de infravermelho geralmente contém mais

informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de algumas bandas,¹⁰ o que torna essencial a aplicação de pré-tratamentos quimiométricos. É essa característica dos espectros NIR, interpretada graças a quimiometria, que traz a tona a química verde, pois se utiliza apenas espectros e modelos matemáticos, sem necessidade de reagentes tóxicos, empregados em outras técnicas, que podem poluir o meio ambiente.

A Figura 2 apresenta os espectros da região NIR das biomassas residuais condicionadas de banana submetidos à transformação por OSC. A filtração, ou seja, remoção de componentes do espectro bruto (modelando e removendo 3 componentes principais ortogonais a y), fornece significativamente diferentes aparências para os espectros corrigidos por OSC (Figura 2A) quando comparados aos espectros brutos (Figura 1). Isso ocorre porque muitas vezes os espectros NIR contêm variação sistemática que não está relacionada com as respostas y . Por exemplo, neste trabalho, em que se utilizou amostras sólidas, essa variação sistemática é devida, entre outras, ao espalhamento de luz e diferenças espectroscópicas no caminho ótico, além de

que o analito de interesse pode absorver apenas em pequenas partes da região espectral. Nesses casos,²⁴ as primeiras variáveis latentes explicam bastante da variação em X e pouca em y , e o pré-processamento por OSC se apresenta como uma técnica de grande valia, uma vez que elimina sinais que não apresentam relação

com o analito de interesse, além de corrigir picos sobrepostos.²⁵⁻²⁶

Combinando o pré-tratamento de OSC com a segunda derivada, os resultados obtidos são igualmente satisfatórios, apesar do espectro (Figura 2B) parecer visivelmente mais ruidoso.

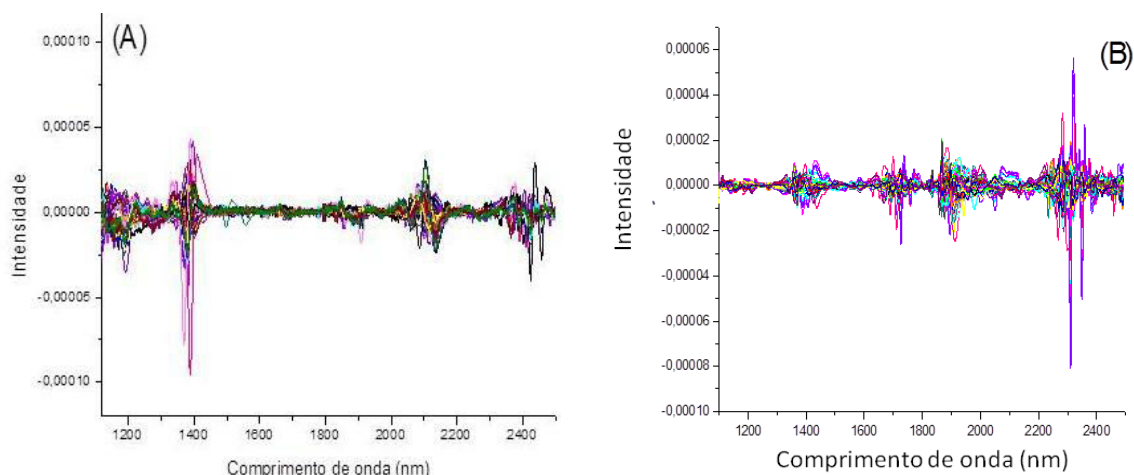


Figura 2. (A) Espectros da biomassa de banana pré-tratados por OSC e (B) pré-tratados por 2D(15)+OSC

A Figura 3 apresenta os espectros NIR das amostras de banana e também de coco submetidos às transformações por (A) 1D (15); (B) 2D (15), (C) SNV e (D) SNV+Detrend. Ambos, derivadas e Detrend, utilizaram polinômio de ordem 2.

Com relação à transformação em sequência utilizando SNV+DT (Figura 3D), foram observados erros relativos

significativamente maiores do que aqueles baseados em tratamentos por derivadas, o que ocorreu para quase todos os analitos analisados. Aparentemente, algumas informações espectrais importantes são removidas quando as técnicas de correção de dispersão são aplicadas (Figuras 3C e 3D), e as derivadas aparecem como uma melhor alternativa (Figuras 3 A e 3B).

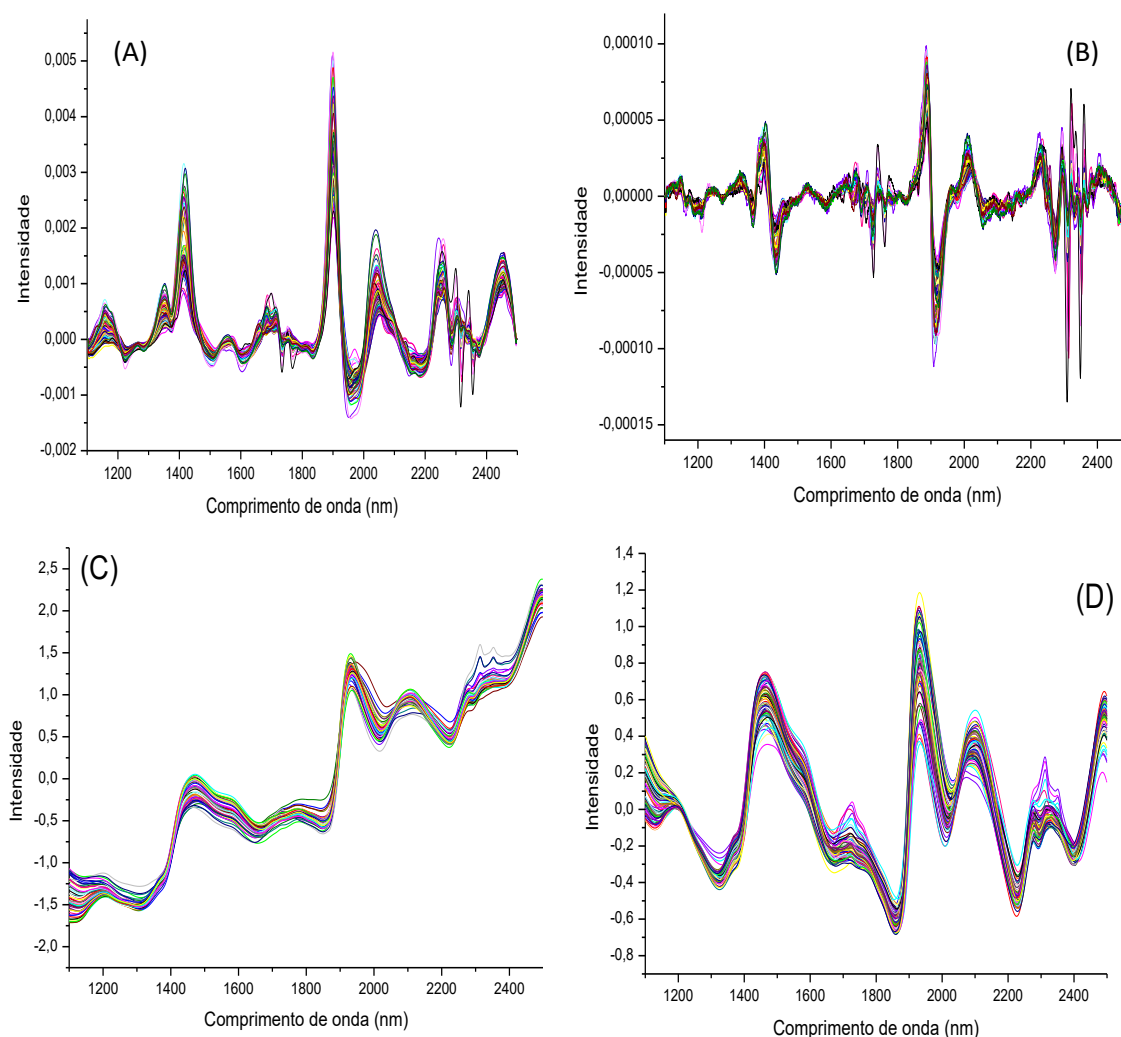


Figura 3. (A) Espectros de banana pré-tratados por 1D (15); (B) espectros das cascas e fibras de coco pré-tratados por 2D (15); (C) espectros de banana pré-tratados por SNV e (D) espectros das cascas e fibras de coco pré-tratados por SNV+Detrend

Utilizando pré-tratamentos combinados para correção dos dados espectrais, tais como SNV seguido de derivadas, ou o contrário, obtém-se, na maioria dos casos, ganho com as informações contidas nos espectros pela remoção de maior quantidade de variabilidade não relacionada ao analito de interesse. Derivadas e SNV removem diferentes tipos de efeitos, e pode muito bem haver alguma vantagem de usar ambos os processamentos. O que importa é em que

ordem eles são aplicados²⁷, como se observa na Figura 4.

A Figura 4 apresenta os espectros submetidos aos pré-tratamentos combinados utilizando (A) SNV+1D(3), (B) 1D(3)+SNV, (C) SNV+2D(15) e (D) 2D(15)+SNV, nos quais é possível observar as diferenças entre a ordem e o grau dos tratamentos. Uma pequena melhoria nos espectros de 1D(3)+SNV e 2D(15)+SNV (Figuras 4 B e C, respectivamente) foi observada.

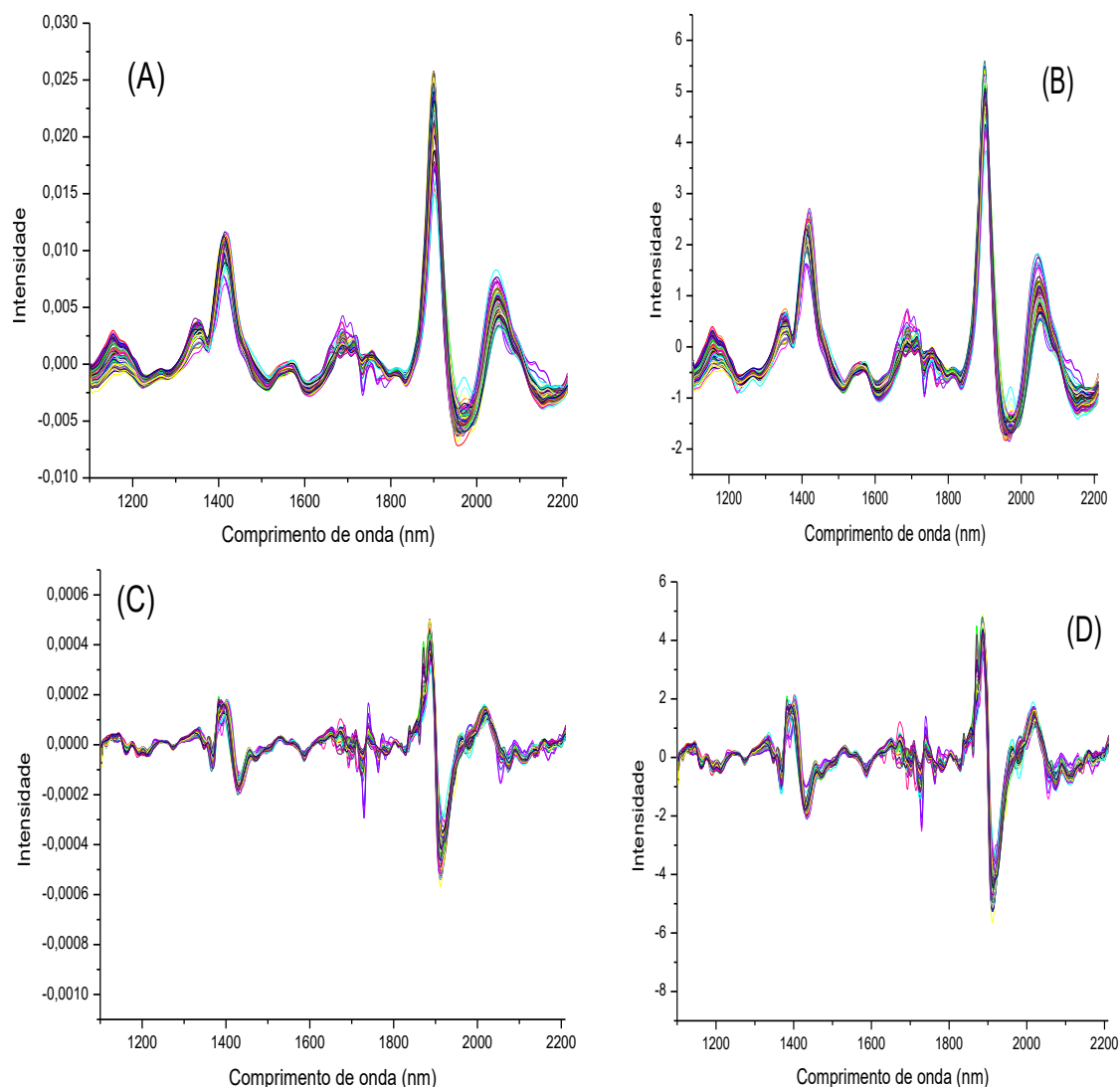


Figura 4. Espectros pré-tratados das cascas de café utilizando (A) SNV+1D(3), (B) 1D(3) + SNV, (C) 2D(15)+SNV e (D) SNV+2D(15), respectivamente

Aplicando SNV após as derivadas, remove-se mais variabilidade, ou seja, informação irrelevante aos espectros é retirada. Ao analisar a região na faixa entre 1900-2000 nm para os espectros (A) e (B), percebe-se um espectro mais limpo para este último, aplicando a primeira derivada antes do SNV. Mas a diferença não chega a ser significativa.

Nos espectros da Figura 4 (C) e (D), observa-se uma tendência maior quanto à melhoria do espectro derivado (2D) seguido de SNV, praticamente em toda a faixa espectral.

A aplicação da suavização por SG utilizou janelas de diferentes pontos (de 3 e 15 pontos) como observado nas Figuras 3 e 4. Com o aumento da janela, o ruído tende a ser removido, mas se a janela é muito grande, picos são removidos e os remanescentes são distorcidos. Desta forma optou-se por larguras da janela de no mínimo 3 e no máximo 15 pontos, o que apresentou bons resultados.²⁸

4. Conclusão

O reaproveitamento de biomassas residuais renováveis é de extrema importância para alcançarmos uma sociedade economicamente viável e ambientalmente correta. As matérias-primas (cascas de café, caule e engaço de banana e cascas e fibras de coco) analisadas nesse trabalho são abundantes e promissoras no Brasil, sendo assim fonte de oportunidades em diversos ramos das indústrias. A utilização de pré-processamentos matemáticos em espectros NIR pode ser uma ferramenta muito útil para a identificação e posterior quantificação dos constituintes químicos dessas biomassas residuais. Os melhores resultados foram obtidos quando os pré-tratamentos OSC, derivadas e derivadas+SNV foram aplicados, pois melhoraram a resolução entre bandas sobrepostas e diminuíram a relação sinal/ruído. Os espectros pré-tratados demonstram que a espectroscopia NIR é adequada, e, quando acoplada a quimiometria é uma metodologia rápida, barata, não destrói a amostra e que não necessita de descarte de produtos nocivos ao ambiente, ou seja, engloba todo o ciclo da química verde. Diante dessa combinação da utilização de técnicas multivariadas aplicadas à espectroscopia para o aproveitamento de resíduos, pode-se afirmar que tanto as indústrias como o meio ambiente só tem a ganhar com essa simbiose.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao Centro de Tecnologia Canavieira-CTC pela disponibilidade dos equipamentos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Zhao, W.; Li, Y.; Song, C.; Liu, S.; Li, X.; Long, J. Intensified levulinic acid/ester production from cassava by one-pot cascade prehydrolysis and delignification. *Applied Energy* **2017**, *2014*, 1094. [CrossRef]
- ² Borges, P. R. S.; Tavares, E. G.; Guimarães, I. C.; Rocha, R. P.; Araujo, A. B. S.; Nunes, E. E.; Vilas Boas, E. V. Obtaining a protocol for extraction of phenolics from açai fruit pulp through Plackett–Burman design and response surface methodology. *Food Chemistry* **2016**, *210*, 199. [CrossRef]
- ³ Pejó, E. T.; Feroso, J.; Herrador, E.; Hernado, H.; Sanchez S.J.; Ballesteros, S.; Fernández, C. G.; Serrano, D.P. Valorization of steam-exploded wheat straw through a biorefinery approach: Bioethanol and bio-oil co-production. *Fuel* **2017**, *199*, 403. [CrossRef]
- ⁴ Murthy, P. S.; Naidu, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – a review. *Resource Conservation Recycling* **2012**, *66*, 45. [CrossRef]
- ⁵ Fernandes, E. R. K.; Afuso, R. K. S.; Scitt, C. C.; Sellin, N.; Souza, O.; Medeiros, S. H. W. Avaliação do potencial para reaproveitamento de resíduos da bananicultura por pirólise. In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. Foz do Iguaçu, PR. 5-17 mar, 2011. [Link]
- ⁶ Wei, W.; Gu, H. Characterization and utilization of natural coconut fibres composites. *Materials Design* **2009**, *30*, 2741. [CrossRef]
- ⁷ FAO. Food and Agriculture Organization. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 01 Agosto 2017.
- ⁸ Araújo, C. K. C.; Campos, A. O.; Padilha, C. E. A.; Júnior, F. C. S.; Nascimento, R. J. A.; Macedo, G. R.; Santos, E. S. Enhancing enzymatic hydrolysis of coconut husk through *Pseudomonas aeruginosa* AP 029/GLVIA rhamnolipid preparation. *Bioresource Technology* **2017**, *237*, 20. [CrossRef] [PubMed]

- ⁹ Rambo, M. K. D.; Ferreira, M. M. C.; Amorim, E. P. Multi-product calibration models using NIR spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2016**, *151*, 108. [CrossRef]
- ¹⁰ Souza, A. M.; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte 1. *Química Nova* **2012**, *35*, 223. [CrossRef]
- ¹¹ Martens, H.; Naes, T. *Multivariate Calibration*. John Wiley e Sons, New York, 1996.
- ¹² Esbensen, K. H.; *Multivariate data analysis— In practice*, 5th ed., Oslo, 2004.
- ¹³ Naes, T.; Isaksson, T.; Fearn, T.; Davies, T. A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. *Journal of Chemometrics* **2007**, *17*, 571. [CrossRef]
- ¹⁴ Savitzky, A.; Golay, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 1627. [CrossRef]
- ¹⁵ Acharya, D.; Rani, A.; Agarwal, S.; Singh, V. Application of adaptive Savitzky-Golay filter for EEG signal processing. *Perspectives in Science* **2016**, *8*, 677. [CrossRef]
- ¹⁶ Esbensen, K. H.; Geladi, P. Principles of Proper Validation: use and abuse of re-sampling for validation. *Journal of Chemometrics* **2010**, *24*, 168. [CrossRef]
- ¹⁷ Mobley, P. R.; Kowalski, B. R.; Workman, J. J.; Bro, R. Review of Chemometrics Applied to Spectroscopy: Data Preprocessing. *Applied Spectroscopy Reviews* **1996**, *34*, 347.
- ¹⁸ Fearn, T. On orthogonal signal correction. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2000**, *50*, 47. [CrossRef]
- ¹⁹ Trygg, J.; Wold, S. O2-PLS, a two-block (X-Y) latent variable regression (LVR) method with an integral OSC filter. *Journal of Chemometrics* **2003**, *17*, 53. [CrossRef]
- ²⁰ Ferreira, M. M. C. *Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações*; In: (1ed.). Unicamp; Campinas, 2015.
- ²¹ Enke, C. G.; Nieman, T. A. Signal-to-noise ratio enhancement by least-squares polynomial smoothing. *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 705A. [CrossRef]
- ²² Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4a. ed., John Wiley e Sons: New York, 1981.
- ²³ Shenk, J. S.; Workman, J. J.; Westerhaus, M. O.; *Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products*, 3a. ed., Burns, D. A. & Biurczak, E. W. Handbook of Near-Infrared Analysis, Florida, 2008.
- ²⁴ Wold, S.; Anttia, H.; Lindgrenb, F.; Öhmanc, J. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1998**, *44*, 175. [CrossRef]
- ²⁵ Rambo, M. K. D.; Ferreira, M. M. C.; Amorim, E. P. Potential of visible-near infrared spectroscopy combined with chemometrics for analysis of some constituents of coffee and banana residues. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *775*, 41. [CrossRef]
- ²⁶ Zolgharnein, J.; Shariatmanesh, T.; Babaei, A. Simultaneous determination of propanil and monalide by modified glassy carbon electrode with nickel oxide nanoparticles, using partial least squares modified by orthogonal signal correction and wavelet packet transform. *Sensors and Actuators B: Chemical Journal* **2014**, *197*, 326. [CrossRef]
- ²⁷ Fearn, T. Are two pretreatments better than one? NIR news, **2003**, *14*, 9. [CrossRef]
- ²⁸ Zheng, K. Y.; Zhang, X.; Tong, P. J.; Yao, Y.; Du, Y. P. Pretreating near infrared spectra with fractional order Savitzky-Golay differentiation (FOSGD). *Chinese Chemical Letters* 2015, *26*, 293. [CrossRef]